정밀화학 – 5주차

유지

2005. 4. 2.

서론

유지의 용도

종래의 용도 : 도료, 비누, 마가린, 지방산, 글리세린, 경화유 등

새로운 용도 : 알코올, 함질소화합물, 다이머산 등의 제조
계면활성제, 가소제, 도료, 합성왁스, 합성수지 등 정밀화학제품과 기능성재료

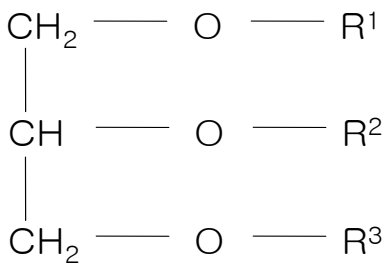
개발 중인 용도 : Eicosapentanoic acid (EPA), Colesterol, Lecithin, Carotinoid, Tochpherol 등 고기능 정밀유지제품

신기술 접목

생물공학에 의한 품종개량, 미생물에 의한 유지 생산 등

유지의 조성

주성분



Triglycerides

(R1, R2, R3 : long chain fatty acid)

주요 fatty acid

Palmitic acid	C16:0	$C-(CH_2)_{14}-CH_3$
Stearic acid	C18:0	$C-(CH_2)_{16}-CH_3$
Oleic acid	C18:1	$C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$
Linoleic acid	C18:2	$C-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$
Linolenic acid	C18:3	$C-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$

유지의 조성

평균분자량과 불포화도 측정

산가 (Acid value, AV)

- 유지 중의 유리지방산의 양을 구하기 위해 측정
- 유지 1g 중에 존재하는 유리지방산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg수

비누화값 (Saponification value, SV) 또는 검화가

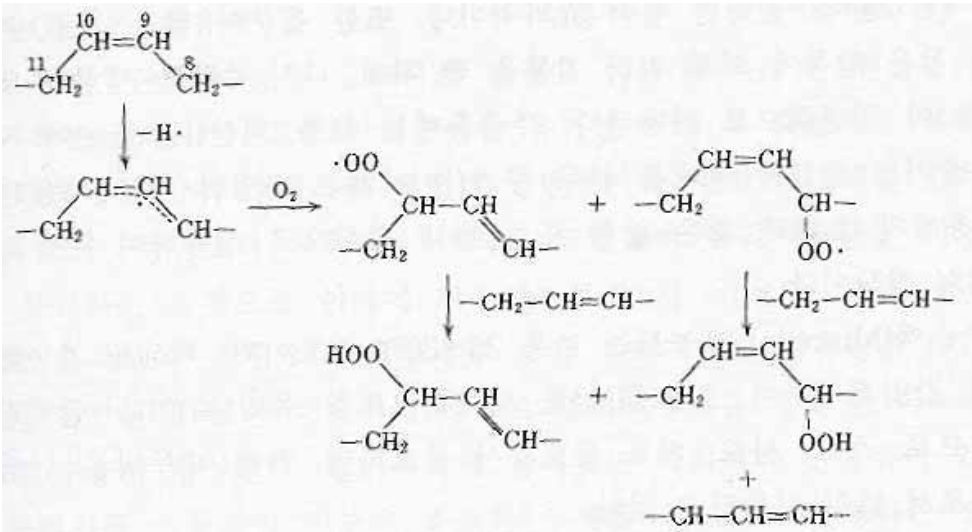
- 유지의 알칼리에 의한 가수분해를 비누화(saponification)라 한다.
- 유지 1 g을 비누화하는데 필요한 KOH의 mg수를 비누화 값(검화가, saponification value)이라 한다.
- 유지 1몰을 비누화하는 데는 KOH 3몰(3×56=168g)이 필요하므로 유지 1 몰을 비누화하는 데는 KOH 168,000 mg이 필요하다.
- 유지의 비누화값은 그 유지를 구성하고 있는 지방산의 분자량에 반비례하므로 저급 지방산이 많을수록 커지고, 반대로 고급 지방산이 많은 유지일수록 작아진다. 보통 유지의 비누화값은 180~200 정도

요오드가 (Iodine value, IV)

- 이중결합에 요오드가 부가되는 반응을 이용하여, 유지 중의 불포화도를 구하기 위해 측정
- 시료유 100g 에 흡수되는 요오드의 g 수
- 130이상이면 건성유, 130 ~ 100 반건성유, 100 미만이면 불건성유
- 요오드값이 증가함은 건조성 (표면에서부터 공기산화에 의한 건조)이 빨라진다.

유지의 자동산화

유지의 자동산화



산화방지제 (항산화제)

천연산화방지제 – Tocopherol, Ascorbic acid (Vitamin C) 등

유지의 채유와 정제

채유

식물유지

정선 -> 분쇄압편 -> 가열처리 -> 압착 : screw press, 유분이 많은 원료에 사용

용매추출 : hexane 사용, 대두유 등 유분이 적은 경우에 사용

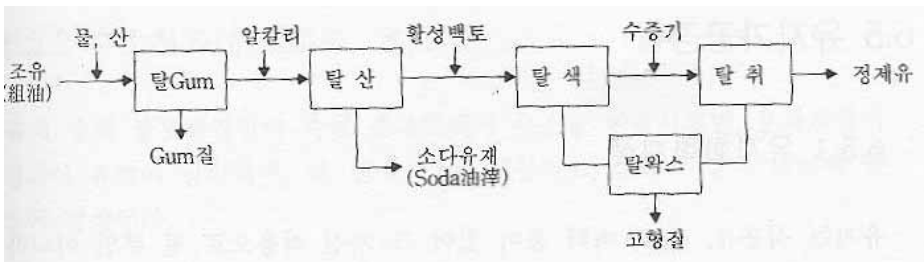
hexane은 저온에서 감압회수

동물유지

원료를 가열하여 지방을 함유하는 단백질 막을 파괴시키고 유지가 용출되는 방법

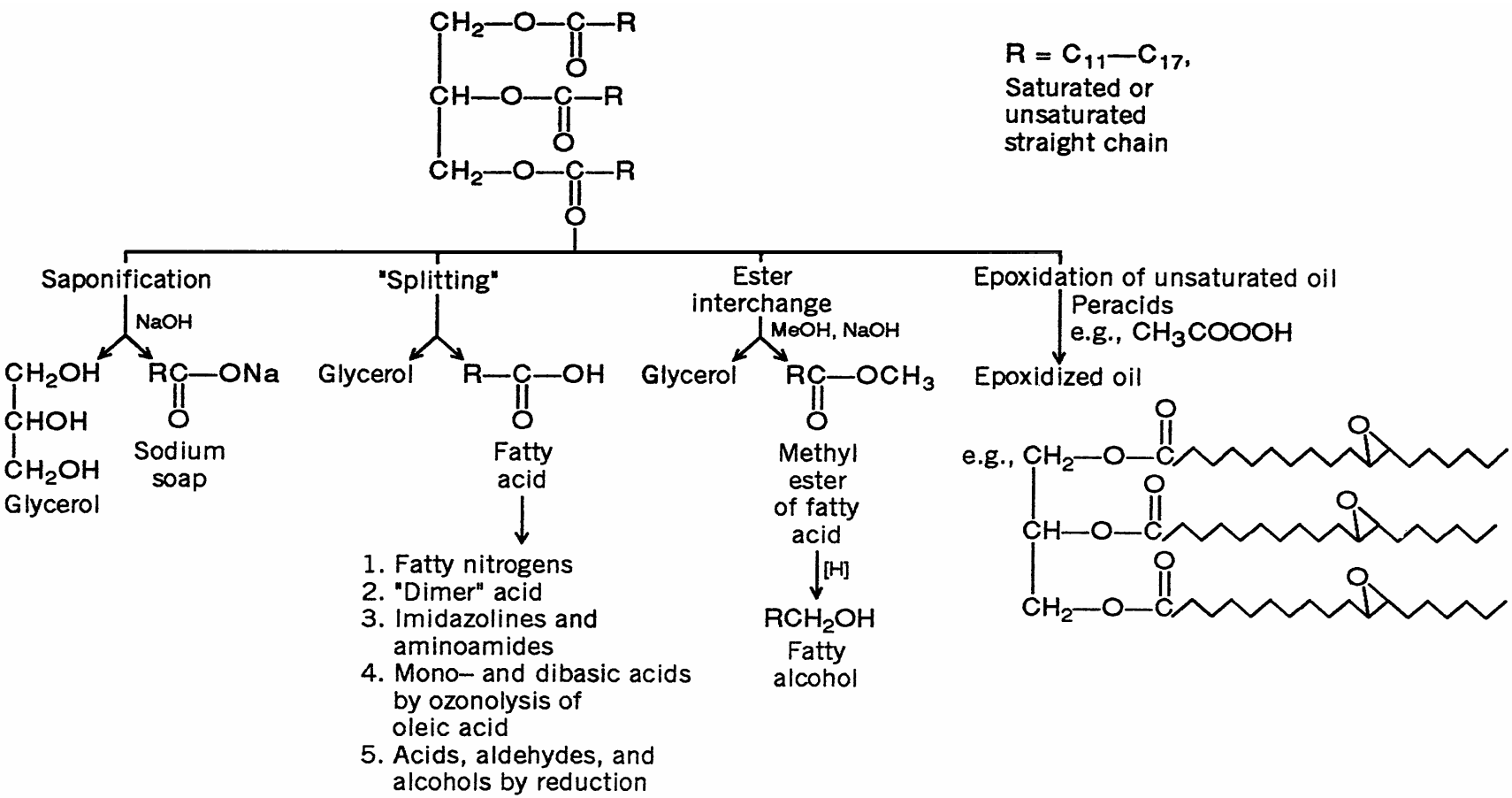
정제

채유 직후의 원유(조유)에 포함된 Gum질, 유리지방산, 유취물질 등의 불순물 제거 공정



유지가공공업

Chemical reaction of triglyceride



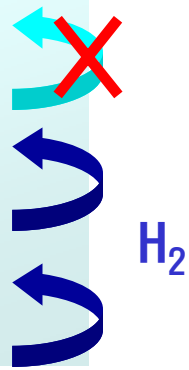
유지화학 제품의 용도

장쇄화합물	용도	유도체
지방산	플라스틱, 금속비누, 세제, 비누, 향장품, 약품, 알키드수지, 가소제, 섬유처리제, 피혁, 종이, 윤활유, 그리스, 도료	아마이드, 니트릴, 모노글리세라이드, 디글리세라이드, 폴리올에스테르, 폴리글리콜에스테르, 디카복시산
지방산메틸	향장품, 청정제, 절삭유	아마이드, 왁스에스테르, 글리세린에스테르류
글리세린	향장품, 약품, 식품, 도료, 플라스틱, 합성수지, 담배, 폭약, 셀룰로오스 가공, 윤활유, 셀로판	글리세린에스테르, 폴리글리세라이드
지방족알코올	세정제, 향장품, 섬유, 피혁, 종이가공, 광유(鑛油)첨가제, 가소제	알코올폴리글리콜에테르, 알코올설페이트, 알킬포스페이트
지방족아민	섬유처리가공제, 광업, 도로포장, 살균제, 광유첨가제	아민폴리글리콜에테르, 제4급암모늄염, 아민옥사이드

선택적 수소화 공정

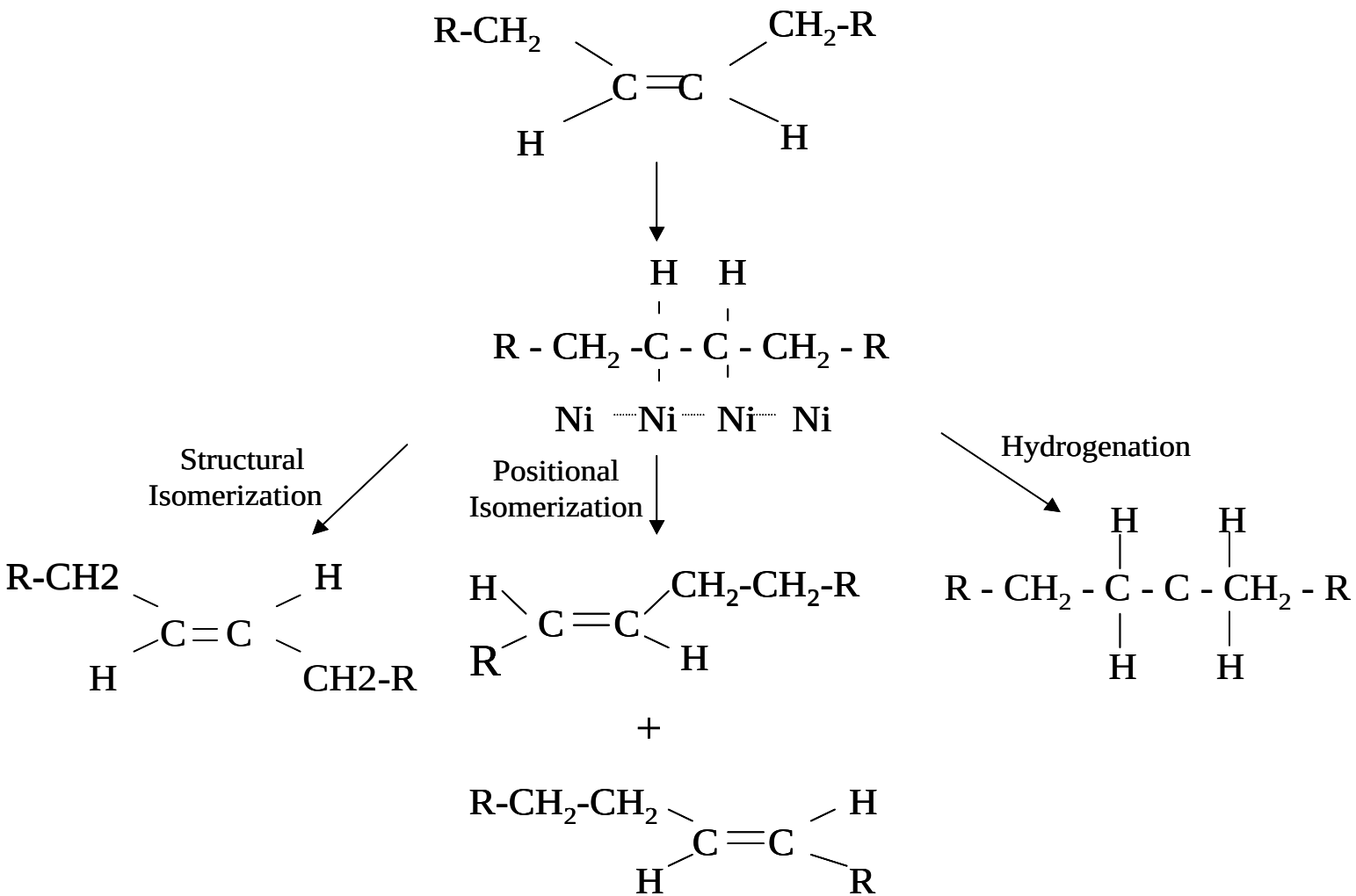
Selective hydrogenation

Stearic acid	C18:0	$C-(CH_2)_{16}-CH_3$
Oleic acid	C18:1	$C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$
Linoleic acid	C18:2	$C-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$
Linolenic acid	C18:3	$C-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$



- Highly unsaturated oil is susceptible to autoxidation, thermal decomposition, and other reactions that affect flavor.
- Conversion of linolenic acid(C18:3) and linoleic acid(C18:2) to oleic acid(C18:1) with minimal synthesis of stearic acid(C18:0).
- The production of trans fatty acid isomers is not favorable.

Reaction mechanism



Catalyst and Reaction Condition

❑ Catalyst

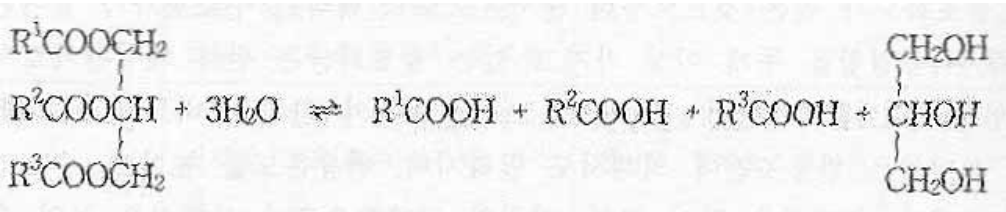
- Ni 계 catalysts : Raney Ni, Ni/Kieselguhr
- Cu 계 catalysts Cu/Cr_2O_3, $Cu/Cr_2O_3/MnO_2$

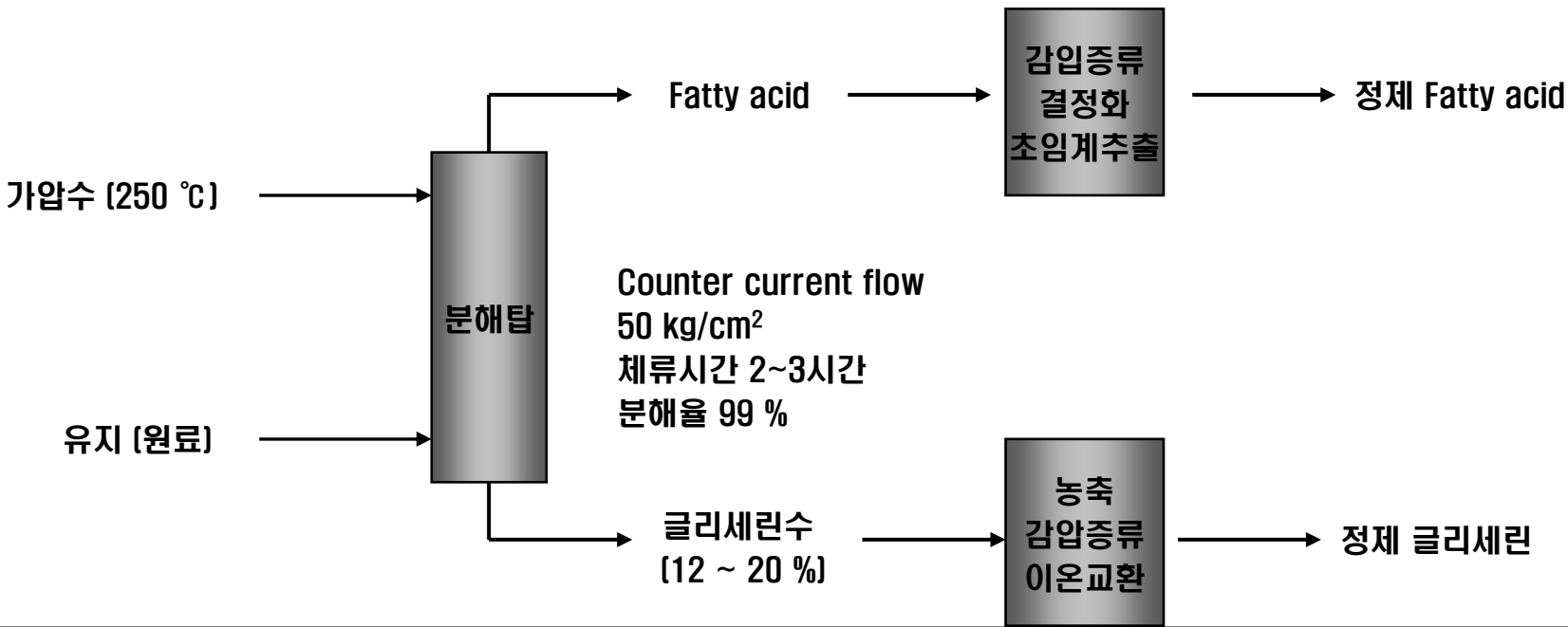
❑ 반응조건

- 촉매량 : 0.05 ~ 0.15 %
- 온도 120 ~ 175℃
- 압력 : 상압 ~ 20 kg/cm^2

가수분해

유지를 고온 고압에서 물과 반응시키면 가수분해되어 지방산과 글리세린이 얻어진다.





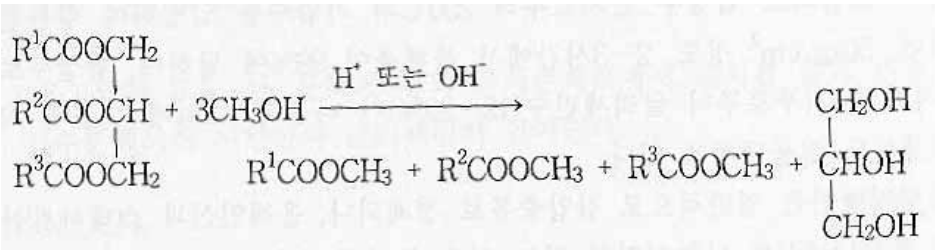
에스테르의 제조

에스테르 교환

글리세라이드를 아코올, 지방산, 또는 에스테르와 반응시켜서 다른 에스테르 또는 에스테르 혼합물을 만드는 반응

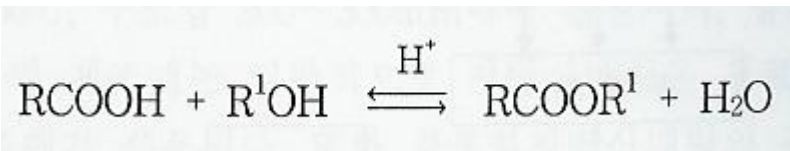
알코올과의 반응 (Alcoholysis)

알칼리 촉매 존재하에 메탄올과 반응하면 메틸에스테르가 얻어진다 (가메탄올분해, Methanolysis).



지방산의 에스테르화

지방산을 황산, 유기술폰산, 금속산화물 등의 촉매를 사용하여 알코올과 반응시켜서 에스테르를 얻는다.



식용유지제품

식용유

튀김유

사라다유 : 고형질이나 왁스 성분이 제거됨, 5~6℃의 저온에서 맑은 액상.
마요네즈나 드레싱에 사용되는 고급 식용유

마가린

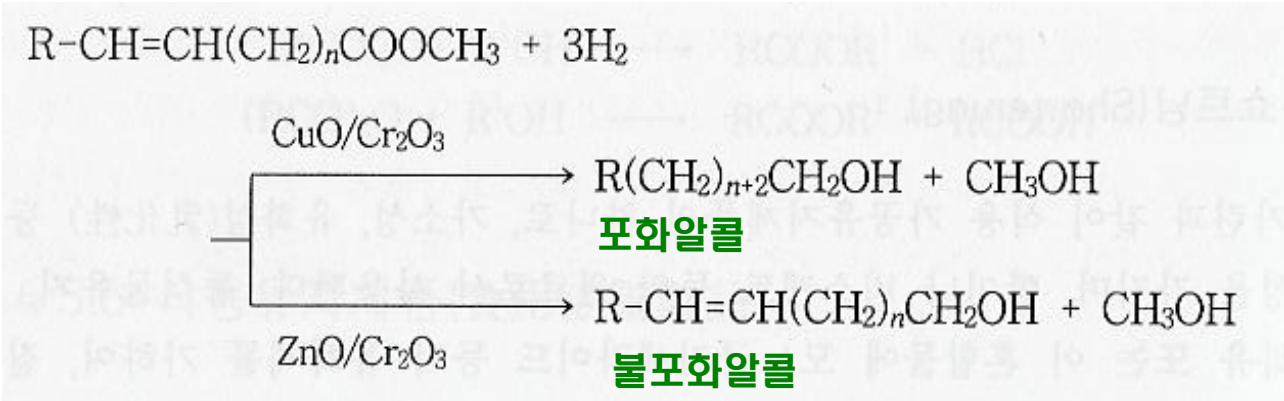
대두유, 팜유 등에 발효유, 식염, 색소, 향료, 비타민 등을 가하고 교반 혼합하여 에멀젼화한 후에 급속으로 냉각시켜서 고화시킨다.

쇼트닝

동물성 유지 등에 유화제를 가하여 질소가스 분산상태에서 급속혼화고화시켜 제조
빵이나 비스켓의 원료
수분을 포함하지 않는 점이 마가린과 다름.

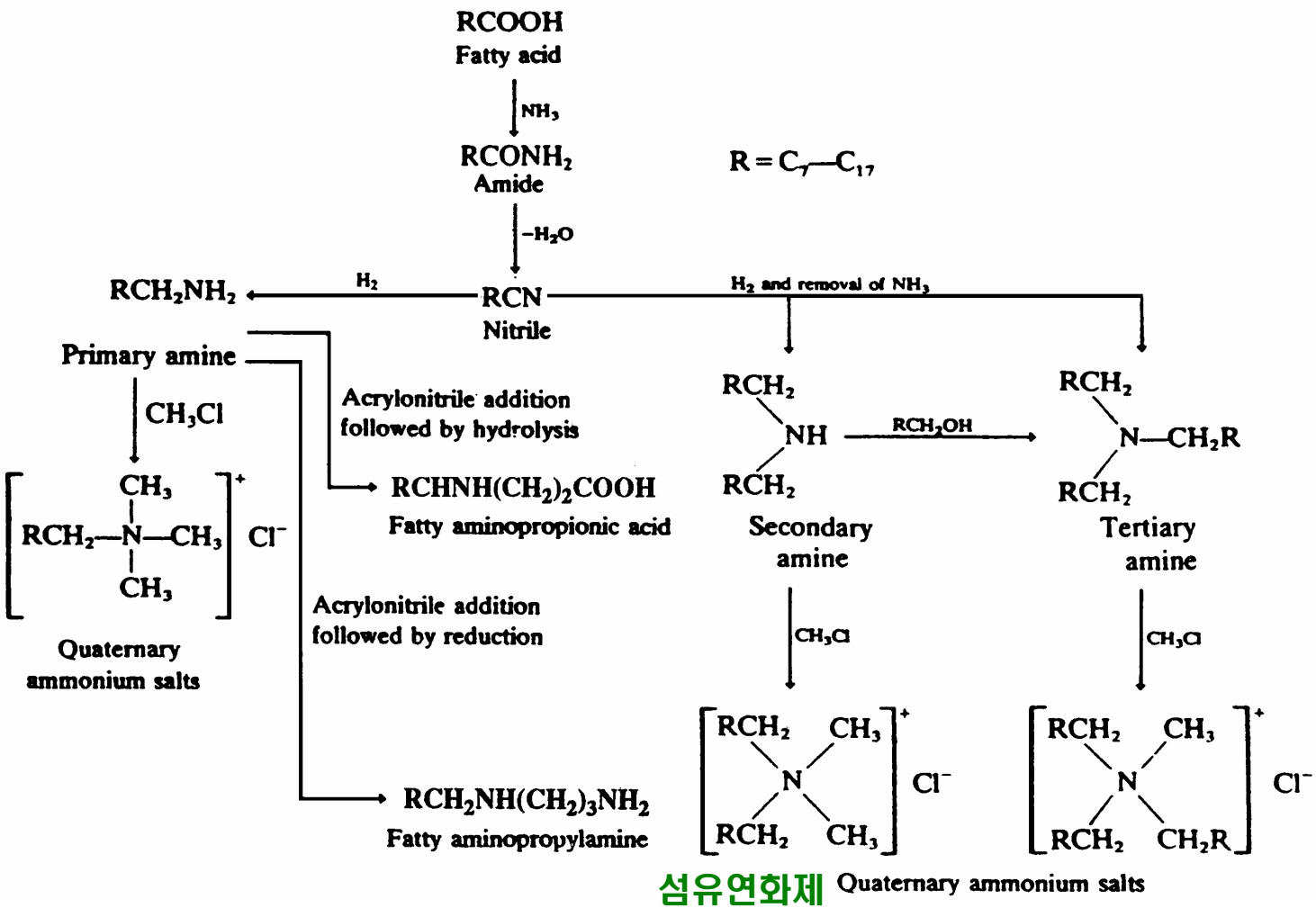
Long chain alcohol

계면활성제, 섬유처리제, 가소제 등의 원료
유지, 지방산에 금속산화물 촉매를 사용하여, 200~250 ℃, 수소압 200~300 atm 에서 한원시켜 얻는다.



(에스테르의 선택적 수소화)

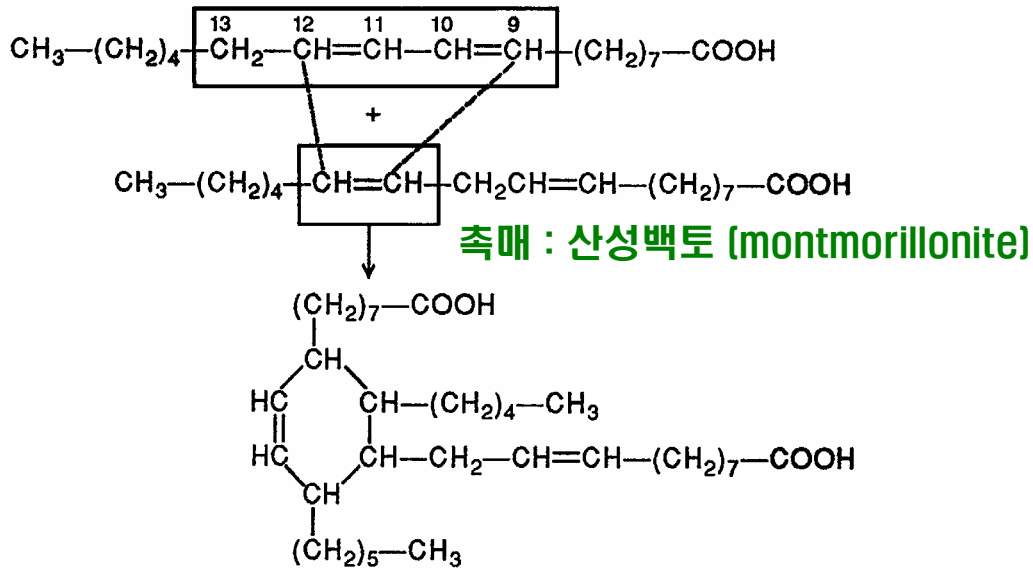
지방성 질소 화합물



섬유연화제 Quaternary ammonium salts

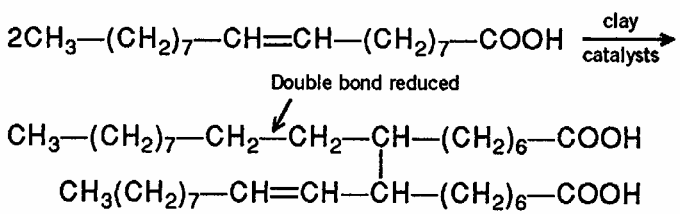
Dimer acid

(a)



"Dimer" acid from linoleic acid

(b)



"Dimer" acid from oleic acid

(The bond forms in many of the possible positions, and one double bond may be reduced, as shown)